

1/9/2.

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 DERWENT INFO LTD. All rts. reserv.

011684737

WPI Acc No: 98-101647/199810

Related WPI Acc No: 98-101648

XRAM Acc No: C98-033628

**Production of microcellular polyurethane elastomers with good static and dynamic mechanical properties - using stilbene diisocyanate rather than the more expensive 1,5-naphthalene diisocyanate**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: BOLLMANN H; GENZ M; KRAUS R; MERGER R; POHL S; THARIGEN R;  
VOELKEL R; THAERIGEN R

Number of Countries: 015 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 19628145	A1	19980115	DE 1028145	A	19960712	C08G-018/76	199810 B
AU 9734389	A	19980209	AU 9734389	A	19970630	C08G-018/81	199823
EP 910597	A1	19990428	EP 97930439	A	19970630	C08G-018/81	199921
			WO 97EP3395	A	19970630		

Priority Applications (No Type Date): DE 1028145 A 19960712; DE 1028146 A 19960712

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 19628145	A1		10			
AU 9734389	A			Based on		WO 9802477
EP 910597	A1 G			Based on		WO 9802477

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19628145 A

Production of microcellular polyurethane elastomers comprises reacting; (A) high molecular weight polyhydroxy compounds and optionally (B) low molecular weight chain extenders and/or crosslinkers with (C) 4,4/-stilbene diisocyanate in presence or absence of (D) catalysts, foaming agents etc.

ADVANTAGE - Polyisocyanate components which are less expensive than 1,5-NDI can be used to prepare microcellular polyurethane elastomers of at least equivalent mechanical properties to the 1,5-NDI-based polymers. Further, the elastomers obtained have better compression set properties than those based on 4,4/-MDI. The reaction mixture is easy to handle and process.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; MICROCELLULAR; POLYURETHANE; ELASTOMER; STATIC; DYNAMIC; MECHANICAL; PROPERTIES; STILBENE; DI; ISOCYANATE; MORE; EXPENSE; NAPHTHALENE; DI; ISOCYANATE

Derwent Class: A25

International Patent Class (Main): C08G-018/76; C08G-018/81

International Patent Class (Additional): C08G-018/10; C08G-018/32; C08G-018/42; C08G-018/44; C08G-018/48; C08G-018/66; C08G-018/77; C08J-009/06

File Segment: CPI



⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 28 145 A 1

⑲ Aktenzeichen: 196 28 145.8  
⑳ Anmeldetag: 12. 7. 96  
㉑ Offenlegungstag: 15. 1. 98

⑥ Int. Cl.<sup>8</sup>:

C08 G 18/76

C 08 G 18/42

C 08 G 18/44

C 08 G 18/48

C 08 G 18/66

C 08 G 18/32

C 08 G 18/10

C 08 J 9/06

// (C08G 18/76,

101:00)C08G 18/38,

18/16

DE 196 28 145 A 1

⑦ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:

Genz, Manfred, Dr., 49401 Damme, DE; Merger, Roland, Dr., 76669 Bad Schönborn, DE; Bollmann, Heinz, 49594 Alfhausen, DE; Thäringen, Raina, 49088 Osnabrück, DE; Völkel, Rüdiger, Dr., 64625 Bensheim, DE; Kraus, Rupert, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE; Pohl, Siegmund, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyurethan-Elastomeren

⑥ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mikrozellularen Polyurethanelastomeren durch Umsetzung von

a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls

b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit

c) 4,4'-Stilbendiisocyanat in Gegenwart oder Abwesenheit von

d) Katalysatoren

e) Treibmitteln und

f) Zusatzstoffen

und hierfür geeignete Isocyanatprepolymere.

DE 196 28 145 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mikrozellularen Polyurethan-Elastomeren. Die Herstellung von kompakten oder zelligen, z. B. mikrozellularen PU-Elastomeren ist seit langem aus zahlreichen Patent- und Literaturveröffentlichungen bekannt.

Ihre technisch Bedeutung beruht auf der Kombination hochwertiger mechanischer Eigenschaften mit den Vorteilen der kostengünstigen Verarbeitungsmethoden. Durch die Verwendung verschiedenartiger chemischer Aufbaukomponenten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen können thermoplastisch verarbeitbare oder vernetzte, kompakt oder zellige PU-Elastomere hergestellt werden, die sich hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und ihren mechanischen Eigenschaften vielfältig unterscheiden. Eine Übersicht über PU-Elastomere, ihre Eigenschaften und Anwendungen wird z. B. im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchstler, 2. Auflage, 1983 herausgegeben von Prof. Dr. G.W. Becker und Prof. Dr. D. Braun (Carl-Hanser-Verlag, München, Wien) gegeben.

Mikrozelluläre PU-Elastomere zeichnen sich in Bezug auf die in analoger Weise verwendbare Gummitypen durch ihre deutlich besseren Dämpfungseigenschaften bei einer ausgezeichneten Volumenkompressibilität aus, so daß sie als Bestandteile von schwingungs- und stoßdämpfenden Systemen, insbesondere in der Automobilindustrie, Verwendung finden. Zur Herstellung von mikrozellularen PU-Elastomeren haben sich Umsetzungsprodukte aus 1,5-NDI und Poly(ethylenglykoladipat) mit einem Molekulargewicht von 2000, die in Form eines Isocyanatprepolymers mit einer aktivatorhaltigen, wäßrigen Lösung eines Fettsäuresulfonats zur Reaktion gebracht werden, bewährt (Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, 1. Auflage, Seiten 270 ff und E.C. Prolingheuer, J.J. Lindsey, H. Kleimann, Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 21, 1981, Seiten 100—121).

Da solche Basisformulierungen mikrozelluläre PU-Elastomere mit sehr guten dämpfungscharakteristischen und statischen und dynamischen Leistungsparametern ergeben, sind aus dem Stand der Technik nur vereinzelte Bemühungen bekannt, das für die guten Elastomereigenschaften verantwortliche 1,5-NDI, trotz dessen schwieriger Handhabung wegen seines hohen Schmelzpunktes, durch leichter handhabbare und preisgünstigere Diisocyanate zu substituieren, da hierbei deutliche mechanische Eigenschaftsverluste resultieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung mikrozellulärer PU-Elastomere bereitzustellen, bei dem das teure 1,5-NDI durch leichter handhabbare und kostengünstigere organische Diisocyanate ersetzt werden kann. Dabei sollten die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten PU-Elastomere verbessert werden oder zumindest solchen auf 1,5-NDI-Basis im wesentlichen entsprechen. Unabhängig von der Art der verwendeten höhermolekularen Polyhydroxylverbindung sollten die mikrozellularen PU-Elastomeren im Vergleich zu PU-Elastomeren auf 4,4'-MDI-Basis eindeutig verbesserte statische und mechanische Kennwerte, insbesondere Druckverformungsreste besitzen, so daß sie zur Herstellung von Schwingungs- und Stoßdämpfer-Systemen verwendet werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter Verwendung von 4,4'-Stilbendiisocyanat mikrozelluläre Polyurethan-Elastomere mit außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von mikrozellularen PU-Elastomeren durch Umsetzung von

- a) höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls
- b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit
- c) 4,4'-Stilbendiisocyanat in Abwesenheit oder in Gegenwart von
- d) Katalysatoren
- e) Treibmitteln und
- f) Zusatzstoffen

Nach der bevorzugt angewandten Herstellungsweise werden die PU-Elastomere nach dem Prepolymerverfahren hergestellt, wobei zweckmäßigerweise aus der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) und 4,4'-Stilbendiisocyanat (c) und gegebenenfalls einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) ein Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisendes Polyadditionsprodukt hergestellt wird. Mikrozelluläre PU-Elastomere können aus derartigen Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren durch Umsetzung mit Wasser oder Mischungen aus Wasser und gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (b) und/oder höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3,5 bis 10 Gew.-%, die hergestellt werden durch Umsetzung mindestens einer höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a) oder einer Mischung aus (a) und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) mit 4,4'-Stilbendiisocyanat (c) zu einem Urethan- und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt.

Zu den Ausgangsstoffen (a) bis (f) zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen, z. B. mikrozellularen PU-Elastomeren und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist folgendes auszuführen:

- a) Geeignete höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen besitzen vorteilhafterweise eine Funktionalität von 3 oder vorzugsweise 2 und ein Molekulargewicht von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3500 und insbesondere von 1000 bis 3300 und bestehen zweckmäßigerweise aus hydroxylgruppenhaltigen Polymeren, z. B. Polyacetalen, wie Polyoxymethylenen und vor allem wasserunlöslichen Formalen, z. B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, Polyoxyalkylenpolyolen, wie z. B. Polyoxybutylenglykolen, Polyoxybutylenpolyoxyethylenglykolen, Polyoxybutylenpolyoxypropylenglykolen, Polyoxybutylenpolyoxypropyl-

lenpolyoxyethylenglykolen, Polyoxypropylenpolyolen und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyolen, und Polyesterpolyolen, z. B. Polyesterpolyolen aus organischen Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäurederivaten und 2- bis 3-wertigen Alkoholen und/oder Dialkylenglykolen, aus Hydroxycarbonsäuren und Lactonen sowie Hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonaten.

Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindung hervorragend bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden difunktionelle Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von größer 800 bis 3500, vorzugsweise von 1000 bis 3300 ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxybutylenglykole. Die höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden.

Geeignete Polyoxyalkylenpolyole können hergestellt werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 oder 3, vorzugsweise 2 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie z. B. Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise 1,3-Propylenoxid, 1,2-bzw. 2,3-Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid und insbesondere Tetrahydrofuran. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, N-mono- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie mono- und dialkylsubstituiertes Ethylenamin, 1,3-Propyldiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butyldiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, und 1,6-Hexamethyldiamin, Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, z. B. Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, wie z. B. Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Glycerin und Trimethylolpropan und Dialkylenglykole, wie z. B. Diethylenglykol und Dipropylenglykol.

Als Polyoxyalkylenpolyole bevorzugt verwendet werden Polyoxybutylenglykole (Polyoxytetramethylen-glykole) mit Molekulargewichten von 500 bis 3000, vorzugsweise von 650 bis 2300.

Als Polyhydroxylverbindungen (a) bevorzugt verwendet werden können ferner Polyesterpolyole, die beispielsweise aus Alkandicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylenglykolen hergestellt werden können. Als Alkandicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Decandicarbonsäure. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Alkandicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäuremono- oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Alkandiole oder Dialkylenglykole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diöle, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z. B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B.  $\omega$ -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und vorzugsweise Alkandicarbonsäuren und/oder -derivaten und mehrwertigen Alkoholen katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z. B. Stickstoff, Helium, Argon u. a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Als Polyesterpolyole vorzugsweise verwendet werden Poly(alkandioladipate) wie z. B. Poly(ethandioladipate), Poly(1,4-butandioladipate), Poly(ethandiol-1,4-butandioladipate), Poly(1,6-hexandiol-neopentylglykola-

dipate) und Poly(1,6-hexandiol-1,4-butandioladipate) und Polycaprolactone.

Als geeignete Polyesterpolyole sind ferner Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate zu nennen. Derartige hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung der vorgenannten Alkandiole, insbesondere von 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol, und/oder Dialkylenglykole, wie z. B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylenglykol, mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate werden bevorzugt Polyetherpolycarbonatdiole verwendet, die hergestellt werden können durch Polykondensation von

a1) Polyoxybutylenglykol mit einem Molekulargewicht von 150 bis 500 oder von

a2) Mischungen, die bestehen aus

i) mindestens 10 mol-%, vorzugsweise 50 bis 95 mol-% eines Polyoxybutylenglykols mit einem Molekulargewicht von 150 bis 500 (a1) und

ii) weniger als 90 mol-%, vorzugsweise 5 bis 50 mol-% mindestens eines von (a1) verschiedenen Polyoxyalkylenglykols mit einem Molekulargewicht von 150 bis 2000, mindestens eines Dialkylenglykols, mindestens eines linearen oder verzweigten Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und mindestens eines cyclischen Alkandiole mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon mit Phosgen, Diphenylcarbonat oder Dialkylcarbonaten mit C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen.

b) Zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können zusätzlich zu den höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen (a) gegebenenfalls auch niedermolekulare difunktionelle Kettenverlängerungsmittel (b), niedermolekulare, vorzugsweise tri- oder tetrafunktionelle Vernetzungsmittel (b) oder Mischungen aus Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln verwendet werden.

Derartige Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (b) werden eingesetzt zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte der PU-Elastomeren. Geeignete Kettenverlängerungsmittel, wie z. B. Alkandiole, Dialkylenglykole und Polyoxyalkylenglykole und Vernetzungsmittel, z. B. 3- oder 4-wertige Alkohole und oligomere Polyoxyalkylenpolyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4, besitzen üblicherweise Molekulargewichte kleiner als 800, vorzugsweise von 18 bis 400 und insbesondere von 60 bis 300. Als Kettenverlängerungsmittel vorzugsweise verwendet werden Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2,4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethan-, 1,3-Propan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexan-, 1,7-Heptan-, 1,8-Octan-, 1,9-Nonan-, 1,10-Decandiol und insbesondere 1,4-Butandiol und Dialkylenglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Diethylenglykol und Dipropylenglykol sowie Polyoxyalkylenglykole. Geeignet sind jedoch auch verzweigt-kettige und/oder ungesättigte Alkandiole mit üblicherweise nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 1,2-Propandiol, 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, Buten-2-diol-1,4 und Butin-2-diol-1,4, Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol- oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder Resorcins, wie z. B. 1,4-Di-(p-hydroxy-ethyl)-hydrochinon oder 1,3-Di-(β-hydroxyethyl)-resorcin, Alkanolamine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethanolamin, 2-Aminopropanol und 3-Amino-2,2-dimethylpropanol, N-Alkyldialkanolamine, wie z. B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, (cyclo)aliphatische Diamine mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylen-, 1,2-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen- und 1,6-Hexamethylen-diamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexylen-diamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, N-Alkyl- und N,N'-Dialkyl-alkyldiamine wie z. B. N-Methylpropyldiamin und N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin und aromatische Diamine, wie z. B. Methylen-bis(4-amino-3-benzoesäure-methylester), 1,2-Bis-(2-aminophenyl-thio)ethan, Trimethylenglykol-di-p-aminobenzoat, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin, 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylen-diamin, 4,4'-Diamino-di-phenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan und primäre ortho-, -tri- und/oder -tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane, wie z. B. 3,3'-Di- und 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan.

Als mindestens trifunktionelle Vernetzungsmittel, die zweckmäßigerweise zur Herstellung der PU-Gießelastomere mitverwendet werden, seien beispielhaft genannt: tri- und tetrafunktionelle Alkohole, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Trihydroxycyclohexane und Tetrahydroxyalkyldiamine, wie z. B. Tetra-(2-hydroxyethyl)ethylen-diamin oder Tetra-(2-hydroxypropyl)ethylen-diamin sowie oligomere Polyoxyalkylen-polyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4.

Die erfindungsgemäß geeigneten Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (b) können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Verwendbar sind auch Gemische aus Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln.

Zur Einstellung der Härte der PU-Elastomere können die Aufbaukomponenten (a) und (b) in relativ breiten Mengenverhältnissen variiert werden, wobei die Härte mit zunehmendem Gehalt an difunktionellen Kettenverlängerungs- und mindestens trifunktionellen Vernetzungsmitteln in PU-Elastomeren ansteigt.

In Abhängigkeit von der gewünschten Härte können die erforderlichen Mengen der Aufbaukomponenten (a) und (b) auf einfache Weise experimentell bestimmt werden. Vorteilhafterweise verwendet werden, bezogen auf das Gewicht der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung (a), 5 bis 50 Gew.-% des Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittels (b), wobei zur Herstellung von harten PU-Elastomeren vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden.

c) Zur Herstellung der mikrozellularen Polyethanellastomere findet erfindungsgemäß 4,4'-Stilbendiisocyanat (c) Verwendung.

Bevorzugt sind Ausführungsformen, bei denen das 4,4'-Stilbendiisocyanat (c) in Form eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers verwendet wird. Dieses kann beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von 4,4'-Stilbendiisocyanat mit mindestens einer hochmolekularen Polyhydroxylverbindung (a)

oder einer Mischung aus (a) und mindestens einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b).

Wie bereits ausgeführt wurde, können zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Prepolymere Mischungen aus (a) und (b) verwendet werden. Nach einer bevorzugt angewandten Ausführungsform werden die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere jedoch hergestellt durch Umsetzung von ausschließlich höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen (a) mit 4,4'-Stilbendiisocyanat (c). Insbesondere geeignet hierfür sind difunktionelle Polyhydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000, vorzugsweise größer als 800 bis 3500 insbesondere von 1000 bis 3300, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Polyesterpolyole, der hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxytetramethylenglykole. Die erfindungsgemäß verwendbaren Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere besitzen vorteilhafterweise Isocyanatgehalte von 2 bis 20 Gew.-% vorzugsweise von 3,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht.

Zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere können die höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen (a) oder Mischungen aus (a) und niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (b) mit 4,4'-Stilbendiisocyanat bei Temperaturen von 80 bis 160°C, vorzugsweise von 110 bis 150°C zur Reaktion gebracht werden.

Nach Erreichen des theoretisch berechneten Isocyanatgehaltes wird die Reaktion beendet. Hierfür sind üblicherweise Reaktionszeiten im Bereich von 15 bis 200 Minuten, vorzugsweise von 40 bis 150 Minuten erforderlich.

Die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere können in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere in Abwesenheit von Katalysatoren herzustellen und diese der Reaktionsmischung zur Herstellung der PU-Elastomere einzuzuleihen.

d) Als Katalysatoren (d) werden zweckmäßigerweise Verbindungen verwendet, die die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) mit 4,4'-Stilbendiisocyanat (c) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)acetat, Zinn-(II)octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat und Dioctylzinndiacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamine, wie z. B. N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin oder -hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis(dimethylaminopropyl)-harnstoff, 1,4-Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Dimethylethanolamin. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b).

e) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in Abwesenheit von Feuchtigkeit sowie physikalisch oder chemisch wirkenden Treibmitteln kompakte PU-Elastomere, wie z. B. PU-Gießelastomere hergestellt werden. Vorzugsweise angewandt wird das Verfahren jedoch zur Herstellung von zelligen, vorzugsweise mikrozellularen PU-Elastomeren. Als Treibmittel (e) findet hierfür Wasser Verwendung, das mit den organischen Polyisocyanaten und vorzugsweise Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren (a) in situ unter Bildung von Kohlendioxid und Aminogruppen reagiert, die ihrerseits mit den Isocyanatprepolymeren zu Harnstoffgruppen weiter reagieren und hierbei als Kettenverlängerungsmittel wirken.

Da die Aufbaukomponenten (a) und gegebenenfalls (b) aufgrund der Herstellung und/oder chemischen Zusammensetzung Wasser aufweisen können, bedarf es in manchen Fällen keiner separaten Wasserzugabe zu den Aufbaukomponenten (a) und gegebenenfalls (b) oder der Reaktionsmischung. Sofern jedoch der Polyurethan-Formulierung zusätzlich Wasser einverleibt werden muß zur Erzielung des gewünschten Raumgewichts, wird dieses üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponente (a) bis (c), verwendet.

Als Treibmittel (e) können anstelle von Wasser oder vorzugsweise in Kombination mit Wasser auch niedrigsiedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen und vorteilhafterweise einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40 bis 120°C, vorzugsweise von 10 bis 90°C besitzen, oder Gase als physikalisch wirkende Treibmittel oder chemisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden.

Die als Treibmittel geeigneten Flüssigkeiten der oben genannten Art und Gase können z. B. ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkane wie z. B. Propan, n- und iso-Butan, n- und iso-Pentan und vorzugsweise der technischen Pentangemische, Cycloalkane und Cycloalkene wie z. B. Cyclobutan, Cyclopenten, Cyclohexen und vorzugsweise Cyclopentan und/oder Cyclohexan, Dialkylether, wie z. B. Dimethylether, Methyl-ethylether oder Diethylether, tert-Butylmethylether, Cycloalkylenether, wie z. B. Furan, Ketone, wie z. B. Aceton, Methyl-ethylketon, Acetale und/oder Ketale, wie z. B. Formaldehyddimethylacetal, 1,3-Dioxolan und Acetondimethylacetal, Carbonsäureester, wie z. B. Ethylacetat, Methylformiat und Ethylen-Acrylsäure-tertiärbutylester, tertiäre Alkohole, wie z. B. tertiär Butanol, Fluoralkane, die in der Troposphäre abgebaut werden und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie z. B. Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Hexafluorethan, Chloralkane, wie z. B. 2-Chlorpropan, und Gase, wie z. B.

Stickstoff, Kohlenmonoxid und Edelgase wie z. B. Helium, Neon und Krypton und analog Wasser chemisch wirkende Treibmittel wie Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Von den als Treibmittel (e) geeigneten, bezüglich NCO-Gruppen inerten Flüssigkeiten werden vorzugsweise Alkane mit 4 bis 8 C-Atomen, Cycloalkane mit 4 bis 6 C-Atomen oder Mischungen mit einem Siedepunkt von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  unter Atmosphärendruck aus Alkanen und Cycloalkanen verwendet. Insbesondere eingesetzt werden  $\text{C}_5$ -(Cyclo)alkane wie z. B. n-Pentan, iso-Pentane und Cyclopentan und ihre technischen Mischungen.

Als Treibmittel geeignet sind ferner Salze, die sich thermisch zersetzen, wie z. B. Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbamat und/oder Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, wie z. B. die Monoammoniumsalze der Malonsäure, Borsäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

Die zweckmäßigste Menge an festen Treibmitteln, niedrigsiedenden Flüssigkeiten und Gasen, die jeweils einzeln oder in Form von Mischungen, z. B. als Flüssigkeits- oder Gasmischungen oder als Gas-Flüssigkeitsmischungen eingesetzt werden können, hängt von der Dichte ab, die man erreichen will und der eingesetzten Menge an Wasser. Die erforderlichen Mengen können durch einfache Handversuche leicht ermittelt werden. Zufriedenstellende Ergebnisse liefern üblicherweise Feststoffmengen von 0,5 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-Teilen, Flüssigkeitsmengen von 1 bis 30 Gew.-Teilen vorzugsweise von 3 bis 18 Gew.-Teilen und/oder Gasmengen von 0,01 bis 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b). Die Gasbeladung mit z. B. Luft, Kohlendioxid, Stickstoff und/oder Helium kann sowohl über die höhermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) als auch über die Polyisocyanate (c) oder über (a) und (c) und gegebenenfalls (b) erfolgen.

Als Treibmittel keine Anwendung finden, wie bereits ausgeführt wurde, Perfluorchlorkohlenwasserstoffe.

f) Der Reaktionsmischung zur Herstellung der kompakten und vorzugsweise zelligen PU-Elastomeren können gegebenenfalls auch noch Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfsmittel, Farbstoffe und Pigmente.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsäure-Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen (a) angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Beschwerungsmittel zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht; Ruß, Melamin, Blähgraphit, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Propfopolymerisate.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe finden vorzugsweise Anwendung Fasern, beispielsweise Kohlefasern oder insbesondere Glasfasern, besonders dann, wenn eine hohe Wärmeformbeständigkeit oder sehr hohe Steifigkeit gefordert wird wobei die Fasern mit Haftvermittlern und/oder Schlichten ausgerüstet sein können. Geeignet Glasfasern, z. B. auch in Form von Glasgeweben, -matte, -vliesen und/oder vorzugsweise Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmen E-Glasern mit einem Durchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 6 bis 15  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden, weisen nach ihrer Einarbeitung in die Formmassen im allgemeinen eine mittlere Faserlänge von 0,05 bis 1 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 mm auf.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), einverleibt.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlor-propyl)phosphat, Tris-(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsentrioxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Stärke und/oder Blähgraphit zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten PU-Elastomeren verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew. -Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammenschutzmittel oder -mischung n für jeweils 100 Gew.-Teil der Aufbaukomponenten (a) bis (c) zu verwenden.



Als Keimbildungsmittel können z. B. Talkum, Calciumfluorid, Natriumphénylphosphinat, Aluminiumoxid und feinteiliges Polytetrafluorethylen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Geeignete Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen PU-Elastomeren zugesetzt werden können, sind beispielsweise Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I) Halogeniden, z. B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden, sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone sowie substituierte Verbindungen dieser Gruppen und Mischungen davon, die vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), verwendet werden.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone sowie sterisch gehinderte Amine, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel ebenfalls in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (a) bis (c), zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide sowie die Fettsäureester des Pentaerythrits.

Ferner können organische Farbstoffe, wie Nigrosin, Pigmente, z. B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfidselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß zugesetzt werden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage, 1966, 1983 und 1993 zu entnehmen.

Zur Herstellung der kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomere können in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren (d), physikalisch wirkenden Treibmitteln (e) und Zusatzstoffen (f), die höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen (a), gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b) sowie gegebenenfalls die chemisch wirkenden Treibmittel, vorzugsweise die isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren aus (a), (b) und (c) oder vorzugsweise aus (a) und (c) und Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (b), Mischungen aus Teilmengen (a) und (b), Mischungen aus Teilmengen (a), (b) und Wasser oder vorzugsweise Mischungen aus (b) und Wasser oder Wasser in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht werden, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (c) oder isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren zur Summe der reaktiven Wasserstoffe der Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) sowie gegebenenfalls der chemisch wirkenden Treibmittel 0,8 bis 1,2 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1,00 bis 1,05 : 1 beträgt.

Die kompakten oder vorzugsweise zelligen PU-Elastomere können nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren, wie z. B. dem one shot- oder vorzugsweise Prepolymer-Verfahren, mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden.

Zur Herstellung der kompakten PU-Elastomere können die Ausgangskomponenten in Abwesenheit von Treibmitteln (e) üblicherweise bei einer Temperatur von 80 bis 160°C, vorzugsweise von 110 bis 150°C homogen gemischt, die Reaktionsmischung in ein offenes, gegebenenfalls temperiertes Formwerkzeug eingebracht und aushärten gelassen werden. Zur Bildung von zelligen PU-Elastomeren können die Aufbaukomponenten in gleicher Weise in Gegenwart von Treibmittel, vorzugsweise Wasser, gemischt und in das gegebenenfalls temperierte Formwerkzeug eingefüllt werden. Nach der Befüllung wird das Formwerkzeug geschlossen und die Reaktionsmischung unter Verdichtung, z. B. mit einem Verdichtungsgrad von 1,1 bis 8, vorzugsweise von 1,2 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 zur Bildung von Formkörpern aufgeschäumen gelassen. Sobald die Formkörper eine ausreichende Festigkeit besitzen, werden diese entformt. Die Entformzeiten sind u. a. abhängig von der Formwerkzeugtemperatur, -Geometrie und der Reaktivität der Reaktionsmischung und liegen üblicherweise in einem Bereich von 10 bis 180 Minuten.

Die mikrozellularen PU-Elastomere zeigen hervorragende statische und dynamische Kennwerte. Aufgrund ihrer spezifischen Dämpfungscharakteristiken und Dauergebrauchtseigenschaften finden sie insbesondere Verwendung in Vibrations- und Stoßdämpfer-Systemen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten kompakten PU-Elastomere besitzen ohne Füllstoff eine Dichte von 1,0 bis 1,4 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 1,1 bis 1,25 g/cm<sup>3</sup>, wobei Füllstoffe enthaltende Produkte üblicherweise eine Dichte größer als 1,2 g/cm<sup>3</sup> aufweisen. Die zelligen PU-Elastomere zeigen Dichten von 0,2 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 0,35 bis 0,80 g/cm<sup>3</sup>.

Die nach dem Verfahren hergestellten PU-Elastomere finden Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Verkehrsmittelsektor. Die zelligen PU-Elastomere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Dämpfungs- und Federelementen z. B. für Verkehrsmittel, vorzugsweise Kraftfahrzeuge, Puffern und Deckschichten.

#### Beispiele

#### Vergleichsbeispiel I

##### a) Herstellung eines Isocyanatgruppe aufweisenden Prepolymers auf 1,5-NDI-Basis

1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol(0,5 mol)-1,4-butandiol(0,5 mol)-adipats (1 mol)) mit einem durchschnittentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 240 Gew.-Teilen (1,14 mol) festem 1,5-NDI unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.



Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,32 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 2800 mPas (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake, mit dem auch die Viskositäten der folgenden Vergleichsbeispiele und Beispiel gemessen werden).

5

## b) Herstellung zelliger Formteile

- Vernetzkomponente, die bestand aus  
 20,7 Gew.-Teilen 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid  
 29 Gew.-Teilen eines Gemisches aus ethoxylierter Öl- und Ricinolsäure mit durchschnittlich 9 Oxyethylen-  
 10 heiten  
 3,8 Gew.-Teilen des Monoethanolaminsalzes der n-Alkylbenzolsulfonsäure mit C<sub>9</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylresten  
 36,3 Gew.-Teilen Natriumsalz von sulfatiertem Ricinusöl  
 36,3 Gew.-Teilen Wasser und  
 0,03 Gew.-Teilen einer Mischung aus  
 15 30 Gew.-% Pentamethyl-diethylentriamin und  
 70 Gew.-% N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-piperazin.  
 100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten Isocyanatprepolymers, hergestellt nach Vergleichsbeispiel Ia, wurden mit 2,4 Gew.-Teilen der Vernetzkomponente ca. 8 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 80°C temperiertes, verschleißbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das  
 20 Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 25 Minuten wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert.

## Vergleichsbeispiel II

25

## a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf 4,4'-MDI-Basis

- Eine Mischung aus 1000 Gew.-Teilen des in Vergleichsbeispiel I beschriebenen Poly(ethandiol-1,4-butandioladipats) und 3 Gew.-Teilen Trimethylolpropan wurde analog den Angaben von Vergleichsbeispiel II mit  
 380 Gew.-Teilen (1,52 mol) auf 50°C temperiertem 4,4'-MDI umgesetzt.  
 30 Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,80 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 1750 mPas (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

## b) Herstellung zelliger Formteile

- 35 Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymers nach Vergleichsbeispiel IIa und 3,1 Gew.-Teilen der Vernetzkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Vergleichsbeispiels I Formkörper hergestellt.

## Vergleichsbeispiel III

40

## a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf TODI-Basis

- Man verfuhr analog den Angaben des Vergleichsbeispiels Ia, verwendete jedoch anstelle von 1,5-NDI  
 290 Gew.-Teile (1,097 mol) 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyl-diisocyanat (Tolidindiisocyanat (TODI)).  
 Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 3,76 Gew.-% und einer Viskosität bei 90°C von 5100  
 45 mPas (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

## b) Herstellung zelliger Formteile

- 50 Aus 100 Gew.-Teilen des Prepolymers nach Vergleichsbeispiel IIIa und 2,07 Gew.-Teilen der Vernetzkomponente nach Vergleichsbeispiel Ib wurden analog den Angaben des Vergleichsbeispiels I Formkörper hergestellt, die erst nach einer Formstandzeit von 40 Minuten entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden getempert wurden.

## Beispiel 1

55

## a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf 4,4'-Stilbendiisocyanat-Basis

- 1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol(0,5 mol)-1,4-butandiol (0,5 mol)-adipats (1 mol) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl)  
 60 wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 340 Gew.-Teilen (1,30 mol) festem 4,4'-Stilbendiisocyanat unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.  
 Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,28 Gew.-% und einer Viskosität von 11000 (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

65

## b) Herstellung zelliger Formkörper

- 100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten Isocyanatprepolymers, hergestellt nach Beispiel Ia, wurde unter intensivem Rühren mit 2,44 Gew.-Teilen der Vernetzkomponente, hergestellt nach Vergleichsbeispiel Ib,

gemischt.

Nach einer Rührzeit von ca. 8 Sekunden wurde die Reaktionsmischung in ein auf 80°C temperiertes, verschließbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 30 Minuten Formstandzeit wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden lang getempert.

## Beispiel 2

### a) Herstellung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymers auf 4,4'-Stilbendiisocyanat-Basis

1000 Gew.-Teile (0,5 mol) eines Poly(ethandiol(0,5 mol)-1,4-butandiol(0,5 mol)-adipats (1 mol)) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 (errechnet aus der experimentell ermittelten Hydroxylzahl) wurden auf 140°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 382 Gew.-Teilen (1,46 mol) festem 4,4'-Stilbendiisocyanat unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 5,40 Gew.-% und einer Viskosität von 5500 mPas (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

### b) Herstellung zelliger Formkörper

100 Gew.-Teile des auf 90°C temperierten Isocyanatprepolymers, hergestellt nach Beispiel 2a, wurden unter intensivem Rühren mit 3,08 Gew.-Teilen der Vernetzerkomponente, hergestellt nach Vergleichsbeispiel 1b, gemischt.

Nach einer Rührzeit von ca. 8 Sekunden wurde die Reaktionsmischung in ein auf 80°C temperiertes, verschließbares, metallisches Formwerkzeug eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 30 Minuten Formstandzeit wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung bei 110°C 16 Stunden lang getempert.

Tabelle

Statische und dynamische mechanische Eigenschaften der zelligen PUR-Elastomere gemäß Vergleichsbeispielen I bis III und Beispielen 1 und 2

Beispiel Vergleichsbeispiel	I	II	III	1	2
Isocyanatprepolymer Diisocyanatbasis	NDI	MDI	TODI	STILDI	STILDI
NCO-Gehalt [%]	4,32	5,8	3,76	4,28	5,4
Viskosität 90°C [mPas]	2800	1750	5100	11000	5500
Statisch-mechanische Eigenschaften					
Druckverformungs- rest (80°C) [%]	20	20	18	24	20
Zugfestigkeit [N/mm]	3,6	4,3	3,5	4,0	3,7
Dehnung [%]	350	460	430	370	380
Weiterreißfestig- keit [N/mm]	16,2	17,3	17,1	16,1	16,7
Dynamisch-mechanische Eigenschaften					
Setzbetrag [%]	8	16-18	10-12	11,4	10,2
Wegzunahme [mm]	1,4-2,1	5,0-5,7	2,4-2,6	3,2	2,9

Verfahren zur Herstellung mikrozellulärer Polyurethanelastomere und hierfür geeignete Isocyanatprepolymere.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mikrozellulären Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von
  - a) höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen und g g benenfalls
  - b) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit
  - c) 4,4'-Stilbendiisocyanat in Abwesenheit oder vorzugsweis Gegenwart von

- d) Katalysatoren
- e) Treibmitteln und
- f) Zusatzstoffen

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen eine Funktionalität von 2 bis 3 und ein Molekulargewicht von 500 bis 6000 besitzen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen difunktionell sind, ein Molekulargewicht von 800 bis 3500 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyesterpolyole, hydroxylgruppenhaltigen Polycarbonate und Polyoxybutylenglykole.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerungsmittel ein Molekulargewicht bis 800 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkandiole, Dialkylenglykole und Polyoxyalkylenglykole und die Vernetzungsmittel ein Molekulargewicht bis 800 besitzen und ausgewählt sind aus der Gruppe der 3- oder 4-wertigen Alkohole und oligomeren Polyoxyalkylenpolyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) in einem ersten Reaktionsschritt aus 4,4'-Stilbendiisocyanat und höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und gegebenenfalls einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-% hergestellt wird
  - b) das erhaltene Prepolymer in einem zweiten Reaktionsschritt mit Wasser oder einer Mischung aus Wasser und niedermolekularem Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel umgesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) in einem ersten Reaktionsschritt aus 4,4'-Stilbendiisocyanat und einem Teil der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung und gegebenenfalls einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel ein Prepolymer hergestellt wird und
  - b) das erhaltene Prepolymer in einem zweiten Reaktionsschritt mit einer Mischung aus dem Rest der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung, Wasser und gegebenenfalls einem Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel umgesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der NCO-Gruppe der Komponente (c) zu den Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen der Komponenten (a), (b) und (e) 0,8 bis 1,3 ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Wassermenge bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a), (c) und gegebenenfalls (b) beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß pro 1 Mol höhermolekulare Polyhydroxylverbindung 0 bis 0,3 mol Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel (e) ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkane mit 4 bis 8 C-Atomen und der Cycloalkane mit 4 bis 6 C-Atomen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mikrozellularen Polyurethanelastomere Dichten von 250 bis 800 g/l besitzen.